

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349326

(43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.Cl.

C01G 19/02
D01F 9/08
// G01N 27/12

(21)Application number : 11-087467

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 30.03.1999

(72)Inventor : YAMASHITA HIROYA
SEKI YOSHIKO

(30)Priority

Priority number : 03283303 Priority date : 29.10.1991 Priority country : JP

(54) TIN OXIDE FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply obtain a continuous polycrystalline or amorphous tin oxide fiber having a large mechanical strength, a large fiber length and an approximately circular cross section at a low cost by spinning a spinning dope obtained by dissolving a tin compound in an alcohol in a low humidity atmosphere and subsequently thermally treating the spun fiber.

SOLUTION: This tin oxide fiber is obtained by dissolving a tin compound of the formula:

$\text{SnX}_a\text{.bH}_2\text{O}$ [X is Cl, Br, I, F, OH, SO_4 , NO_3 or CH_3COO ; (a) is 1-4; (b) is 0-6], for example,

SnCl_2 or SnBr_2 , in a molar ratio of about 0.02-0.5 in an alcohol of the formula: ROH (R is an alkyl, an alkenyl or an aryl), for example, methyl alcohol, preferably adding water as a stabilizer to the solution in a molar ratio of about 0.01-1, spinning the obtained spinning dope in an atmosphere having a relative humidity of about $\leq 40\%$, and subsequently thermally treating the obtained fiber to remove the alcohol, the water, etc. Therein, an amorphous tin oxide fiber is obtained at a temperature of about $100-250^\circ\text{C}$, and a polycrystalline tin oxide fiber is obtained at a temperature of about $250-1,550^\circ\text{C}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349326

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 1 G 19/02		C 0 1 G 19/02	A
D 0 1 F 9/08		D 0 1 F 9/08	Z
// G 0 1 N 27/12		G 0 1 N 27/12	C

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

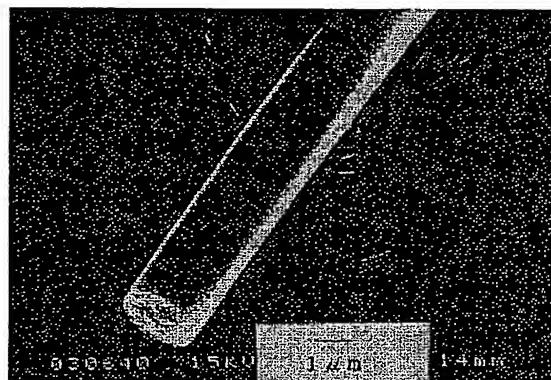
(21) 出願番号	特願平11-87467	(71) 出願人	000003182
(62) 分割の表示	特願平4-101700の分割		株式会社トクヤマ
(22) 出願日	平成4年(1992)3月27日		山口県徳山市御影町1番1号
(31) 優先権主張番号	特願平3-283303	(72) 発明者	山下 博也
(32) 優先日	平3(1991)10月29日		山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	関 佳子
			山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(74) 代理人	弁理士 渡邊 順之

(54) 【発明の名称】 酸化スズファイバー

(57) 【要約】

【課題】 ウィスカーのような短繊維ではなく、長さのある酸化スズファイバーの提供。

【解決手段】 メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコールに、塩化第一スズ、臭化第一スズなどのスズ化合物を溶解した紡糸液を好ましくは相対湿度が40%以下の雰囲気下で紡糸し、ついで加熱処理して酸化スズファイバーを製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多結晶性または非晶性酸化スズファイバー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化スズファイバーに関する。詳しくは多結晶性または非晶性酸化スズファイバーに関する。

【0002】

【従来の技術】酸化スズは、酸およびアルカリに対する耐久性が極めて高く、また熱に対しても非常に高い安定性を示す。従って、ファイバー形状の酸化スズが提供できれば耐薬品性、耐熱性に非常に優れたファイバー、酸化スズペーパー、あるいはこれらを利用した複合材料を製造することができる。また、ガスセンサにおいては感度及び応答速度の改善の観点から酸化スズのファイバー形状での提供が強く望まれてきた。しかしながら、従来の固相反応法ではファイバーを製造することは困難であった。このため、特開昭 60-54997、特開昭 60-161337、特開昭 62-158199において溶融析出法によって酸化スズを製造する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では 1000℃以上の高温、及び何日にもわたる反応時間を必要とする。しかも得られる酸化スズファイバーの形状が直径 1 μm 以下、長さが 3 mm で且つ断面が矩形というように形状が限定された上に、得られるファイバーはウィスカーであった。ウィスカーは結晶の乱れはあるにしても本質的に単結晶であり、粒界がない。従って、ウィスカーはガスの吸着による抵抗の変化でガス濃度を検出する半導体材料としては適していない。何故なら、ガスの吸着による抵抗の変化は半導体材料の粒界に大きく依存するからである。

【0003】さらに、上記従来の溶融析出方法で得られるウィスカーの断面形状は矩形であり、断面形状が略円形である酸化スズファイバーは得ることは出来なかった。例えば、母材中にファイバーを添加して複合材料とした場合、応力はファイバーのエッジ部分に集中する。そこで機械的強度等の点で優れた複合材料を得るためには、応力がエッジ部分へ集中することを避けてなるべく分散させることが重要であり、このため繊維側面にエッジ部がないファイバーの断面形状が円形もしくはた円形の略円形のものが望まれていた。

【0004】更に又、前記従来の繊維長が 3 mm 程度のファイバーでは、ペーパー等を作成することが困難で、利用面で制限されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは多結晶性または非晶性の、そして繊維長の長い、好ましくは連続ファイバーについて鋭意研究を重ねた。

【0006】

【課題を解決するための手段】その結果、高価で且つ不安定で取り扱いが難しいスズアルコキシドを原料として用いることなく、スズの塩及びアルコールを主成分とする溶液を用いることにより、更にファイバーを紡糸する雰囲気制御することにより、驚くべきことに容易にしかもきわめて安価に目的の酸化スズファイバーが得られることを見だし、ここに本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、多結晶性または非晶性酸化スズファイバーであり、他の発明は、一般式 ROH (式中、R は非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルケニル基、もしくは非置換または置換アリール基を示す) で表わされるアルコールに、一般式 $S_n X \cdot b H_2 O$ (式中、X は Cl 原子、Br 原子、I 原子、F 原子、OH 基、SO₃ 基、NO₂ 基または CH₃COO 基を示し、a は 1~4 の整数を、b は 0~6 の整数を示す) で表わされるスズ化合物が溶解されてなる紡糸液を相対湿度が 40% 以下の雰囲気下で紡糸し、ついで加熱処理することを特徴とする酸化スズファイバーの製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に特定される酸化スズファイバーは本発明者らによって初めて製造されたものである。本発明の酸化スズファイバーの直径は紡糸条件により任意に制御することができるが、通常 1 μm~3 mm 程度のものが製造できる。また、その繊維長も任意に制御することが可能であり、連続して紡糸すればほぼ無限の長さのものが製造可能である。更に、本発明の上記酸化スズファイバーは、多結晶性、あるいは非晶性のいずれかの形態を取る酸化スズファイバーである。該酸化スズファイバーの形状は特に限定されないが、繊維側面にエッジがない断面図形が図 2 に示すような真円に近いものから図 4 に示すようなた円形のファイバーが、樹脂等の母材中に添加して複合材料とする場合に好ましい。このような断面形状が略円形で連続した多結晶性または非晶性酸化スズファイバーは後述の紡糸法により容易に製造できる。

【0009】本発明の上記酸化スズファイバーはどのような方法によって製造されたものでもよい。当該酸化スズファイバーを得る代表的な方法を例示すれば、一般式 ROH (式中、R は非置換または置換アルキル基、非置換または置換アルケニル基、もしくは非置換または置換アリール基を示す) で表わされるアルコールに、 $S_n X \cdot b H_2 O$ (式中、X は Cl 原子、Br 原子、I 原子、F 原子、OH 基、SO₃ 基、NO₂ 基、または CH₃COO 基を示し、a は 1~4 の整数を、b は 0~6 の整数を示す) で表わされるスズ化合物を混合、溶解してなる紡糸液を紡糸し、ついで加熱処理することにより得られる。

【0010】本発明に用いる一般式 ROH で表わされるアルコールにおいて、R はメチル基、エチル基、プロピ

ル基、ブチル基、オクチル基等の非置換アルキル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-メトキシ-2-プロピル基、メトキシエトキシエチル基、2-フェニルエチル基、フェニルメチル基等の置換アルキル基、アリル基等の非置換アルケニル基、2-メチル-2-プロベニル基、3-メチル-3-ブテニル基等の置換アルケニル基、フェニル基等の非置換アリール基、またはメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等の置換アリール基を示す。

【0011】上記の置換アルキル基、置換アルケニル基または置換アリール基における置換基の具体例としては、上記したRの具体例に見られるメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシル基、ヒドロキシル基、フェニル基等のアリール基、メチル基、エチル基等のアルキル基の他に、アミノ基、シアノ基、Cl原子、Br原子、I原子、F原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

【0012】これらアルコールの具体例としてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、オクチルアルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロピルアルコール、メトキシエトキシエタノール、2-フェニルエチルアルコール、ベンジルアルコール、アリルアルコール、2-メチル-2-プロペン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、フェノール、メトキシフェノール、エトキシフェノール、クレゾール、エチルフェノール等を挙げることができる。

【0013】特に、メチルアルコール、エチルアルコールはスズ化合物の溶解度が高く好ましい。上記アルコールは通常単独で用いられるが、スズ化合物との反応性、あるいはスズ化合物の溶解性等を制御するために2種類以上のアルコールの混合物を用いることもできる。

【0014】また紡糸液の安定性を向上させるために、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、マロン酸ジエチル等のカルボニル基を2個以上有する化合物も補助的に用いることができる。更に、粘度等を調整するためにポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール等の有機高分子を添加することができる。

【0015】本発明に用いる一般式 $\text{SnX}_a \cdot b\text{H}_2\text{O}$ で表わされるスズ化合物において、XはCl原子、Br原子、I原子、F原子、OH基、 SO_4 基、 NO_3 基または CH_3COO 基を示し、aは1~4の整数を、bは0~6の整数を示す。このなかでも塩化スズ、臭化スズが価格、安定性の点から好ましい。具体的には、 SnCl_2 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SnBr_2 、 SnI_2 、 SnF_2 、 SnSO_4 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 等が挙げられ、特に、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SnCl_2 、 SnBr_2 が好ましく用いられる。また上記スズ化合物において有機化合物で修飾したもの、例えばSn

$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 等も使用できる。

【0016】上記スズ化合物とアルコールの配合割合は、スズ化合物がアルコールに均一に溶解する範囲であれば、特に制限されない。ただし、あまりにスズ化合物の割合が低い場合は曳糸性を示さないで濃縮する必要があり、アルコールが無駄になる。また、スズ化合物の濃度があまりにも高いと沈澱が生じ均一な紡糸液が得られない。従って、使用するスズ化合物とアルコールの種類によってその配合割合は異なるが、一般的にはアルコールに対するスズ化合物の使用割合はモル比で0.02~0.5が好ましい。

【0017】上記スズ化合物とアルコールの配合方法は、特に限定されず、攪拌下、スズ化合物にアルコールを滴下する方法、あるいは攪拌下、アルコールにスズ化合物を溶解させる方法等を用いることができる。

【0018】また、上記アルコール、スズ化合物主成分とする溶液に、水を添加することも好ましい。その添加量は上記溶液の配合割合によっても異なり、特に制限されない。一般的には、上記溶液に沈澱を生じさせないことが基準となる。水を添加しない場合でも紡糸することはできるが、ゲルファイバーの安定性の観点から水をアルコール及びスズ化合物の合計量に対してモル比で0.01~1添加することが好ましい。

【0019】また、塩酸、硝酸、酢酸等の酸、アセチルアセトン等のカルボニル基を有する化合物、及びアンモニア等も触媒、錯化剤として適宜用いてもよい。

【0020】紡糸方法は特に制限はなく、従来の紡糸方法を用いることができる。例えば、紡糸ノズルから紡糸液を押し出す方法等が挙げられ、得られるファイバーの長径は前記紡糸液の粘度あるいは紡糸ノズルから紡糸液を押し出す速度等を調整することによって任意に制御することができるが、紡糸時の相対湿度条件は、紡糸を左右する重要な要因となることが判明した。

【0021】即ち、紡糸されたファイバーが接する雰囲気相の相対湿度を低く保つことが重要である。ファイバーが接する雰囲気相の相対湿度が高すぎるとファイバーが紡糸できなくなったり、あるいは長径が大きいファイバーを紡糸することができなくなるという問題がある。従って、任意のアスペクト比の、特に繊維長が2m以上のファイバーを安定的に紡糸するためにはファイバーが接する雰囲気相の相対湿度を40%以下に保つことが必要である。相対湿度が40%以上でもファイバーを紡糸することは可能であるが、特に繊維長が2m以上のファイバー、特に連続ファイバーを安定的に紡糸することはできない。この理由について、本発明者らも十分に説明し得ないが、以下のように推定される。即ち、雰囲気相の相対湿度が高いと、紡糸したゲルファイバ中の溶媒であるアルコール、あるいは水分が蒸発し難いためゲルファイバーが速く固くならず形状が安定し難いこと、あるいは得られたゲルファイバーは吸水性が高く一部潮解性がある

ため相対湿度が高いと得られたゲルファイバーが相対湿度の高い雰囲気と接すると急に柔らかくなるためと考えられる。従って、相対湿度を40%以下に保持しておくことが重要である。

【0022】紡糸して得られたゲルファイバーの加熱処理は、ゲルファイバーからアルコール等の有機溶媒、あるいは水等を除去してゲルファイバーの骨格を強くし、場合によっては、更に結晶化させる温度で行なわれる。紡糸液から紡糸したままのゲルファイバーはそのままでは十分な機械的強度を示さない。充分な機械的強度はゲルファイバーを加熱処理することで発現する。一般に、加熱処理温度が低い場合にはゲルファイバー中にアルコール等の有機物、あるいは水等が残存するため充分な機械的強度が生じない。また、加熱処理温度が高すぎると、酸化スズの分解が進行する、あるいはファイバー中の結晶粒が成長し過ぎ強度が低下する等の問題が生じる。更に又、加熱処理温度によって得られる酸化スズの結晶形態が変わる。

【0023】これらを勘案して、通常、非晶性の酸化スズファイバーを得るためには100～250℃で、多結晶性酸化スズファイバーを得るためには250～1550℃で加熱処理する。

【0024】ところで、加熱処理は通常空気中で行なわれるが、導電性を調整するために窒素、アルゴン、水素、アルゴンと水素の混合ガス等の還元性雰囲気、あるいは真空中で加熱処理を行なうこともできる。

【0025】また、該加熱処理に際し、ゲルファイバー中に存在する水、アルコール等の揮発成分を、あらかじめ乾燥によってできるだけ除去しておくことが良好な酸化スズファイバーを得るために好ましい。かかる乾燥は、加熱処理と同時に行ってよいが、加熱処理前に予め行なう方が良好なファイバーをえるためには好ましい。また、連続紡糸法の場合には、加熱処理工程の前段に乾燥工程を置く方法が用いられる。これらの場合、得られるファイバーにクラックが発生することを防止するために、できるだけ低い温度で行なうことが好ましいが、沸点の高いアルコールを用いた場合には、あまり乾燥温度が低いと乾燥に長時間を要し、効果的ではない。一般的には、室温から300℃の範囲が好ましい。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、これまで製造することができなかった多結晶性または非晶性の酸化スズファイバー、特に断面形状が略円形の連続した酸化スズファイバーを簡便且つ安価に提供することができる。本発明の完成によって、従来の製法で得られるバルク体あるいは粉体状の酸化スズ、或いは酸化スズウィスカーでは適用が困難であった高感度ガスセンサ、あるいは複合材料等へ利用できるようになった。

【0027】

【実施例】本発明を以下実施例によって具体的に説明す

るが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0028】〈実施例1〉塩化第一スズ(SnCl_2) 10g (0.05モル)をメタノール100ml (2.47モル)に溶解させ均一な溶液を得た。この溶液を40℃に保った乾燥器中に保持して溶液を濃縮し、高粘性のゾルとした。このゾルにガラス棒の先端を浸し、相対湿度55%の雰囲気下に引き上げ速度を種々変えて引き上げることにより、長さ約1mのゲルファイバーを多数紡糸した。得られたファイバーを室温で1日放置後、2℃/minの速度で120℃まで昇温し、その温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1μm～2mmの範囲の直径を有し、X線回折によって評価したところ、酸化スズの複数の結晶面に対応するピークが現れ、多結晶性の酸化スズであることが確認された。得られたファイバーの走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。

【0029】〈実施例2〉臭化第一スズ(SnBr_2) 13.9g (0.05モル)をメタノール100ml (2.47モル)に溶解させ均一な溶液を得た。この溶液を40℃に保った乾燥器中に保持して溶液を濃縮し、高粘性のゾルとした。このゾルにガラス棒の先端を浸し、相対湿度55%の雰囲気下に引き上げ速度を種々変えて引き上げることにより、長さ約1mのゲルファイバーを多数紡糸した。得られたファイバーを室温で1日放置後、2℃/minの速度で120℃まで昇温し、その温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1μm～2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。得られたファイバーの走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0030】〈実施例3〉塩化第一スズ二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 11.3g (0.05モル)をメタノール100ml (2.47モル)に溶解させ均一な溶液を得た。この溶液を40℃に保った乾燥器中に保持して溶液を濃縮し、高粘性のゾルとした。このゾルにガラス棒の先端を浸し、相対湿度55%の雰囲気下に引き上げ速度を種々変えて引き上げることにより、長さ約1mのゲルファイバーを多数紡糸した。得られたファイバーを室温で1日放置後、2℃/minの速度で120℃まで昇温しその温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1μm～2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より多結晶性の酸化スズであることが確認された。得られたファイバーの走査型電子顕微鏡

写真を図3に示す。

【0031】〈実施例4〉水を5ml添加すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0032】〈実施例5〉メタノールの代わりにエタノールを100ml添加すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ約1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果、多結晶性の酸化スズであることが確認された。得られたファイバーの走査型電子顕微鏡写真を図4に示す。

【0033】〈実施例6〉得られたファイバーを室温で1日放置後、2℃/minの速度で120℃まで昇温しその温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で180℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなったこと以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ約1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、酸化スズのピークが観察されず非晶性であることが確認された。

【0034】〈実施例7〉メタノールの代わりに2-メチル-2-ブロペン-1-オールを用いること、およびロータリエバポレータで濃縮すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0035】〈実施例8〉メタノールの代わりに3-メチル-3-ブテン-1-オールを用いること、およびロータリエバポレータで濃縮すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。〈実施例9〉メタノールの代わりに2-メトキシエタノールを用いること、およびロータリエバポレータで濃縮すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0036】〈実施例10〉メタノールの代わりに2-エトキシエタノールを用いること、およびロータリエバポレータで濃縮すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0037】〈実施例11〉メタノールの代わりに1-

メトキシ-2-ブロパノールを用いること、およびロータリエバポレータで濃縮すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0038】〈実施例12〉メタノールの代わりにエチレングリコールを用いること、およびロータリエバポレータで濃縮すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0039】〈実施例13〉メタノールの代わりにベンジルアルコールを用いること、および減圧下に加熱濃縮すること以外は実施例1と同様に行なった。得られたファイバーは長さ1mで、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0040】〈実施例14〉紡糸を相対湿度20%に保持したボックス内で行なう事以外は実施例1と同様に行ない、長さ2mから3mのゲルファイバーを多数紡糸できた。得られたファイバーを2℃/minの速度で120℃まで昇温しその温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有しX線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0041】〈実施例15〉紡糸を相対湿度20%に保持したボックス内で行なう事以外は実施例2と同様に行ない、長さ2mから3mのゲルファイバーを多数紡糸できた。得られたファイバーを2℃/minの速度で120℃まで昇温し、その温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0042】〈実施例16〉紡糸を相対湿度10%に保持したボックス内で行なう事以外は実施例1と同様に行ない、長さ3mから4mのゲルファイバーを多数紡糸できた。得られたファイバーを2℃/minの速度で120℃まで昇温しその温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1 μ m~2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0043】〈実施例17〉紡糸を相対湿度40%に保持したボックス内で行なう事以外は実施例1と同様にし

で行ない、長さ2mから3mのゲルファイバーを多数紡糸できた。得られたファイバーを2℃/minの速度で120℃まで昇温し、その温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1μm～2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0044】〈実施例18〉紡糸を相対湿度80%に保持したボックス内で行なう事以外は実施例1と同様に行ない、長さ1cmのゲルファイバーを多数紡糸できた。得られたファイバーを2℃/minの速度で120℃まで昇温しその温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1μm～200μmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

【0045】〈実施例19〉紡糸を相対湿度50%に保*

*持したボックス内で行なう事以外は実施例1と同様に行ない、長さ1mのゲルファイバーを多数紡糸できた。得られたファイバーを2℃/minの速度で120℃まで昇温し、その温度で30分間保持した。その後10℃/minの速度で500℃まで昇温しその温度で30分間保持して加熱処理をおこなった。得られたファイバーは、引き上げ速度に応じて1μm～2mmの範囲の直径を有し、X線回折の結果より、多結晶性の酸化スズであることが確認された。

10 【図面の簡単な説明】

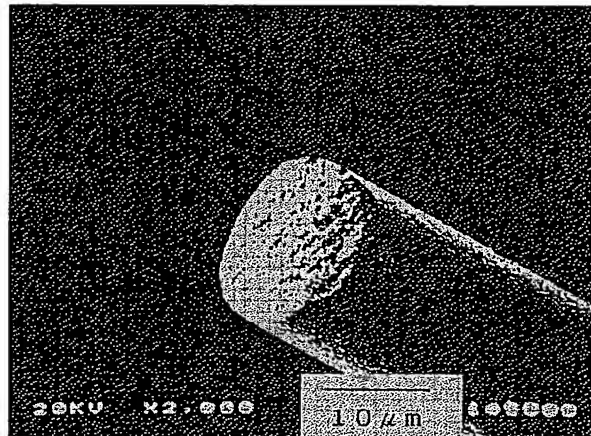
【図1】 実施例1で得られた多結晶性酸化スズファイバーの繊維形状を示す走査型電子顕微鏡写真

【図2】 実施例2で得られた多結晶性酸化スズファイバーの繊維形状を示す走査型電子顕微鏡写真

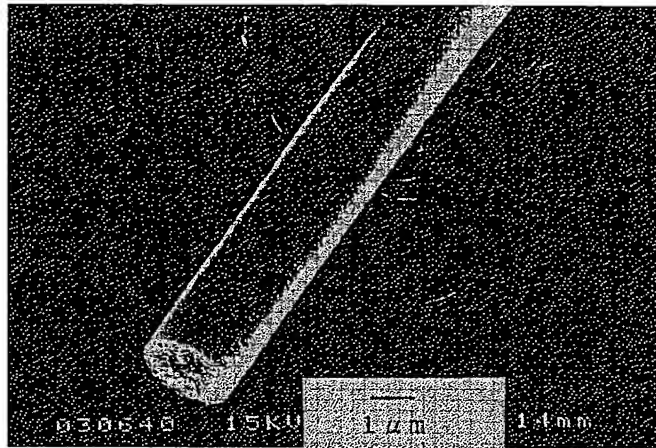
【図3】 実施例3で得られた多結晶性酸化スズファイバーの繊維形状を示す走査型電子顕微鏡写真

【図4】 実施例5で得られた多結晶性酸化スズファイバーの繊維形状を示す走査型電子顕微鏡写真

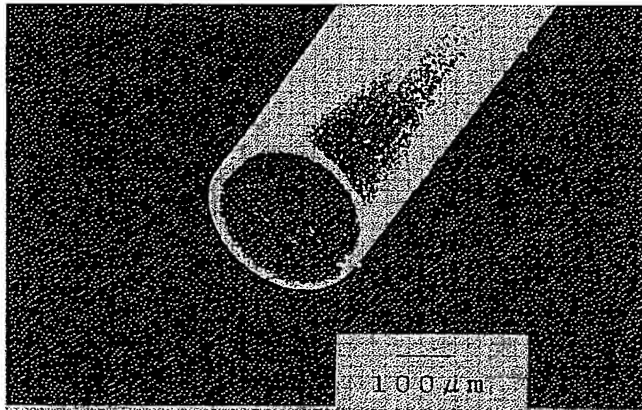
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

